PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

08-041076

(43) Date of publication of application: 13.02.1996

(51)Int.CI.

C07F 5/06 A61K 33/10 B01J 13/00 C07C 55/10 C07C 59/265 // C01F 7/00

(21)Application number: 05-203593

(71)Applicant: FUJI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing:

26.07.1993

(72)Inventor: MACHIMURA HITOSHI

KAWAGUCHI HIROSHI

OTSUGA AKIRA

UEDA MASAMI

(54) DRIED ALUMINUM HYDROXIDE GEL, ITS PRODUCTION AND ANTACID (57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a dried aluminum hydroxide gel having high reactivity with acids and high ability capable of neutralizing acids, excellent in stability, storage property, workability, etc., and useful as an antacid or a cation exchange agent, an acid absorber, etc.

CONSTITUTION: A dried aluminum hydroxide gel of the formula (M2O)xAl2 O3 (CO2)yRz.mH2O [M is a monovalent alkali metal; R is di— or polyvalent organic acid; 0 < x < 0.2; $0.01 \le y < 1$; $0.01 \le z \le 1$; $2 \le m < 10$; $0.1 \le y + z < 1$]. This aluminum gel of the formula is obtained by reacting, e.g. a soluble aluminum compound with a carbonic acid ion feeding material, di— or polyvalent organic acid and/or its organic acid salt at pH5-10.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報 (A) (11)特許出願公開番号

特開平8-41076

(43)公開日 平成8年(1996)2月13日

(51) Int. Cl. 6	識別記号	庁内整理番号	FΙ		技術表示	ANC FIC
CO7F 5/06		7457-4H			汉柳及小	画力
A61K 33/10	ACM	1101 111				
		_				
B01J 13/00])				
C07C 55/10		9 4 5 0 - 4 H				
59/265		9 4 5 0 - 4 H				
		審査請求	未請求 請求	I項の数 6 FD	(全6頁) 最終頁	に続く
(21)出願番号	特願平 5 - 2 0 3	5 9 3	(71)出願人	3 9 0 0 1 1 8	7 7	
				富士化学工業株	式会社	
(22)出願日	平成5年(199	3) 7月26日		富山県中新川郡	上市町横法音寺55番	抽
			(72)発明者			
			(10)		TT 1 0 4 0 1	
				富山県富山市宝	mj 1 0) 4 0) 1	
			(72)発明者	川口 博志		
				富山県富山市金	代153番地	
			(72)発明者	大津賀 明		
				富山県富山市北	新町1の2の32	
			(72) 癸昭考	上田 正実		
			(12))[9] -[20.15.1	
				富山県黒部市飯		
			(74)代理人	弁理士 地曳	寛治 (外1名)	

(54) 【発明の名称】乾燥水酸化アルミニウムゲル及びその製法並びに制酸剤

(57)【要約】

【目的】 制酸活性が大きく、安定した乾燥水酸化アル ミニウムゲルとする。

【構成】 1価のアルカリ金属M、2価以上の有機酸R とした場合、 (M, O), Al, O, (CO,), R, mH, Oまたは[(M, O), (CaO), (MgO) .,] Al, O, (CO,) R, · H, Oの化学組成を 有した乾燥水酸化アルミニウムゲルとする。有機酸によ り、安定し、アルミニウム含量を多くできるため、制酸 活性が大きくなる。

10

2

【特許請求の範囲】

1

【請求項2】 化学式 [(M,O),(CaO),(MgO),(M

【請求項3】 可溶性アルミニウム化合物と、炭酸イオン供給化合物と、2価以上の有機酸及び/又はその有機酸とを、pH5~10の条件下で反応させることを特徴とする請求項1記載の乾燥水酸化アルミニウムゲルの製法。

【請求項4】 可溶性アルミニウム化合物と、炭酸イオン供給化合物と、2価以上の有機酸及び/又はその有機酸塩とを、 $pH5\sim10$ の条件下で反応させ、得られたゲルの1価のアルカリ金属をCa及び/又はMgでイオン交換することを特徴とする請求項2記載の乾燥水酸化アルミニウムゲルの製法。

【請求項6】 化学式 $[(M,O)_{,,}(CaO)_{,,}(MgO)_{,,}]$ Al, O, $(CO_{,})$, R, \cdot mH, O (式中、Mは1価のアルカリ金属、Rは2価以上の有機酸を示し、x1は0<x1<0.2、x2は0<x2<1、x3は0<x3<1、yは0.01 \leq y<1、zは0.01 \leq z<1、mは2 \leq m<10の数を示し、0<x1+x2+x3<1であり、0.1 \leq y+z<1である。)で表わされる乾燥水酸化アルミニウムゲルを有効成分として含有することを特徴とする制酸剤。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は乾燥水酸化アルミニウム 及びその製法に関し、さらにはこの乾燥水酸化アルミニ ウムゲルを有効成分として用いることにより、酸反応性 及び酸中和能が高く、そのどちらにおいても老化に対す 50 る安定性が良く、しかも保存性および作業性が良好である制酸剤に関する。

[0002]

【従来の技術】乾燥水酸化アルミニウムゲルは無定形粉体形態であり、従前より制酸剤として多用されている。 しかしながら市販の乾燥水酸化アルミニウムゲルは胃酸 に対する反応が遅く、即効性に劣っていると共に、反応 工程から乾燥工程までの製造中において、あるいは製造 後において、急速に結晶化して老化が進行し、酸中和能 が低下する問題があった。

【0003】この問題を解決するため、乾燥を行うことなく、スラリー状態のままで水酸化アルミニウムゲルを制酸剤として用いる方法、あるいは従来の炭酸イオンを結合させる方法を改良しようと試みた、特公平1-24731号公報に記載された水酸化アルミニウムゲルのアルカリをCa等の2価イオンで置換して2価炭酸イオンを特定して結合させて加水分解を抑制しようとした方法とが公知である。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】しかしながらスラリー状態のままで用いる前者の方法では、低温環境下で凍結して使用できなくなると共に、常温以上では菌が繁殖して腐敗する問題があり、保存性と作業性の観点から好ましいものではなかった。一方、2価炭酸イオンを特定して結合させる後者の方法は、実際には、老化は進行し、酸中和能が低下するという従前の方法は炭酸イオンの結合量を多くする程、安定性が高くなるが、その分、A1、O1、の含有量が少なくなり、酸中和能が著しく低下するという本質的な問題があった。

【0005】本発明は上記事情を考慮してなされたものであり、酸反応性及び酸中和能が高く、そのどちらにおいても老化に対する安定性が良く、しかも保存性、作業性が良好な新規な組成の水酸化アルミニウムゲルと、その製法を提供すると共に、この乾燥水酸化アルミニウムゲルを用いた制酸剤を提供することを目的とする。

[0006]

40

、・mH、O(式中、Mは1価のアルカリ金属、Rは2価以上の有機酸を示し、x1は0 < x1 < 0. 2、x2は0 < x2 < 1、x3は0 < x3 < 1、yは0. $01 \le y < 1$ 、zは0. $01 \le z < 1$ 、x3 < 10の数を示し、0 < x1 + x2 + x3 < 1であり、0. $1 \le y + z < 1$ である。)により表わされる化学式を有している。

【0007】上述した化学式を有した乾燥水酸化アルミニウムゲルは、いずれも酸との良好な反応性を有しており、この乾燥水酸化アルミニウムゲルを有効成分として含有することにより本発明の制酸剤とすることができる。また、本発明の乾燥水酸化アルミニウムゲルは酸との良好な反応性を有することにより、カチオン交換剤、酸吸着剤その他の分野においても有用に利用することができる。

【0008】上述した化学式における1価のアルカリ金 属MはNa, K等であり、本発明はこの1価のアルカリ 金属の酸化物と、A1,O,と、炭酸イオンと、2価以 上の有機酸とを構成要素とするものであり、特に 2 価以 上の有機酸を含有することを特徴としている。この有機 酸と炭酸イオンは水酸化アルミニウムゲルの加水分解を 抑制して、その老化を防止する。この場合、炭酸イオン はその解離定数が小さく、しかも一般的に、ゲルの合成 時にアルミニウムと結合する炭酸イオンとしては1価の ものが多く、結合力が弱い。このため反応工程から乾燥 工程までの製造中、あるいは製造後に炭酸イオンが加水 分解して、重炭酸イオンとして脱離して、酸不溶性で且 つ結晶性の水酸化アルミニウム (例えば、ギブサイト) に変化する。又、1価のアルカリ金属をCa, Mg等で 置換し、2 価の炭酸イオンを特定して結合させようとい う試みも、後記実施例で明らかな如く、その老化テスト 後の酸中和能は著しく劣化する。従って、炭酸イオンの みでは充分な安定性及び制酸活性を備えることができな L1 -

【0009】本発明の乾燥水酸化アルミニウムゲルは2 価以上の有機酸を含有している。この2価以上の有機酸 は炭酸イオンよりも解離定数が大きく、ゲル合成時にア ルミニウムとより強力に結合する。このため加水分解が 抑制されて安定性が良くなる。かかる炭酸イオンと有機 酸との混合和y+zは0.1 $\leq y+z$ <1の範囲が良好 である。y+zが0.1未満の場合には安定性が悪い一 方、1以上の場合はA1、O1、の含有量が相対的に少な くなって、制酸活性を含む酸との反応性が低下して、実 用的でなくなるためである。

【0010】尚、本発明では、近年高血圧症誘因物質として問題となっている上記アルカリ金属をCa及び/又はMgイオンに交換して安全性の高い乾燥水酸化アルミニウムゲルとすることも可能である。

【0011】本発明の制酸剤は、上述した乾燥水酸化アルミニウムゲルを有効成分として含有するものである。

この制酸剤の剤型としては、散剤、顆粒剤、細粒剤、錠剤、懸濁液、シロップなど任意に選択できる。また必要に応じて希釈剤、賦形剤、崩壊剤を混合することもできる。制酸剤としての日局方での1日最大投与量は3g/dayで、症状に応じて任意に変更することができる。このような制酸剤を用いることにより、胃酸のpHを3程度にまで速やかに中和することができ、且つその酸中和能も0.1NHC1消費量にして、1g当たり300m1以上と高い値である。しかも、後記実施例で明らかな如く、苛酷な老化テストでも、制酸剤として充分機能する250m1以上の高い価を示す安定性の良い乾燥水酸化アルミニウムゲルである。

【0012】本発明の乾燥水酸化アルミニウムゲルの製法は、可溶性アルミニウム化合物と、炭酸イオン供給化合物と、2価以上の有機酸及び/又はその有機酸塩とを、pH5~10の条件下で反応させて行うことがでする。また本発明では、この工程で得られたゲルをイコンをの工程で得られたが必属をCabのアルカリ金属をCbにより、1価のアルカリ金属をCbに出しては、例えば、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、東ルミニウム、アルミニウム、ボーウム、アルミニウム、アルミニウム、アルミニウム、アルミニウム、アルミニウム、アルミニウム、アルミニウム、アルミニウム、アルミニウム、アルミニウム、アルミニウム、カリウム、アルミン酸カリウム、硫酸アルミニウム、カリウム、アルミン酸カリウム、硫酸アルミニウム、カリウム、アルミン酸カリウム、ボースリウム、カリウム、アルミン酸カリウム、ボースに対して、カリウム、アルミン酸カリウム、ボースに対して、カリウム、アルミン酸カリウム、ボースに対して、カリウム、アルミン酸カリウム、ボースに対して、カリウム等の内の一種又は複数を選択することができる。

【0013】炭酸イオン供給化合物としては、炭酸ナト リウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリ ウム、尿素、炭酸ガスなどの内の一種または複数を使用 することができる。有機酸としては、酒石酸、シュウ 酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピ メリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セパシン酸など の2価の脂肪族飽和ジカルポン酸、マレイン酸、フマル 酸、シトラコン酸、メサコン酸などの2価の脂肪族不飽 和カルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸 等の2価芳香族カルボン酸を単独で、または混合して使 用できる。加えて、3価の有機酸として、クエン酸を単 独で、または2価の有機酸と混合して使用できる。さら に本発明では、これらの有機酸を塩の形態で使用しても 良い。これらの可溶性アルミニウム化合物、炭酸イオン 供給化合物、有機酸及び/又は有機酸塩の反応は、pH 5~10の条件下における水または低級アルコール溶媒 中で行うことができる。かかる反応時のpH調整にはア ンモニア、水酸化アンモニウム、水酸化ナトリウム、水 酸化カリウムなどのアルカリ性物質を使用することがで きる。反応により生成した水酸化アルミニウムゲルは水 洗し、その後自然乾燥、温風乾燥、減圧乾燥等により乾 燥する。これにより上述した化学式(M,O),A1, O, (CO,), R,·mH, Oからなる乾燥水酸化ア

ルミニウムゲルを得ることができる。

【0014】また本発明では、上記反応により生成した 水酸化アルミニウムゲルをイオン交換して、ゲル中の1 価のアルカリ金属をCa及び/又はMgに置換しても良 い。イオン交換は上述のゲルをCa及び/又はMg含有 溶液に投入あるいは洗浄する等により接触させることに より行うことができる。このイオン交換に使用するCa 及び/又はMg含有化合物としては、塩化カルシウム、 硝酸カルシウム、フッ化カルシウム、塩化マグネシウ ム、硝酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、フッ化マグ 10 ネシウム、ヨウ化マグネシウム、濃縮海水、苦汁等の内 の一種又は複数を使用することができる。かかるイオン 交換の後、水洗し、乾燥することにより、化学式 [(M , O) , (CaO) , (MgO) , Al, O, (CO .), R.·mH. Oを含有する乾燥水酸化アルミニウ ムゲルを得ることができる。

[0015]

【実施例】

(実施例1) A 1, O, として7. 31 重量%含有した 濃度の硫酸アルミニウム液886.5gに水を加えて全 20 量1,000mlとした。これをA液と記する。一方、 99.5重量%含有する炭酸ナトリウム192.9g と、コハク酸2ナトリウム6水和物25.7gと、濃度 50重量%の水酸化ナトリウム液100gとの混合物に 水を加えて全量1,000mlとした。これをB液と記 する。

【0016】次にオーバーフロー回収機能を有した容量 400mlの反応槽に水を200ml投入し、スターラ ーで十分に攪拌しながら、定量ポンプを用いてA液、B 液をそれぞれ約40ml/minの速度で供給し、以下 の条件により合成した。Al,O,に対する炭酸イオン と有機酸との合計モル比、すなわち

 $(CO_1 + R) / Al_1 O_1 = 3.00$

有機酸と炭酸イオンの和に対する有機酸のモル比、すな わち

 $R/(CO_1 + R) = 0.05$

反応温度25℃

反応pHは7であり、25%濃度のNaOH液で調整 上記反応により反応槽からオーバーフローして得られた 反応液をヌッチェで減圧脱水してケーキとした後、AI , O, の含有量の200倍重量に相当する水で洗浄し、 この水洗後、約70℃で1晩乾燥した。得られた白色の 乾燥水酸化アルミニウムゲルを化学分析したところ、

(Na, O) ... Al, O; (CO,) ... R.... 2.82H, O

の組成であった。また、このゲルの粉末 X 線回析を測定 したところ、無定形であった。

【0017】 (実施例2) 実施例1で得られた反応液を ヌッチェで減圧脱水してケーキとした後、濃度0.02 mol/lの塩化カルシウム水溶液をAl、O、含有量 50 処理して合成を行った。この乾燥水酸化アルミニウムゲ

に対し、100倍重量相当量供給して洗浄し、イオン交 換処理した。その後、100倍重量相当量の水で洗浄 で、約70℃で20時間乾燥した。得られた白色の乾燥 水酸化アルミニウムゲルを化学分析したところ、

 $(Na_1 O)_{\bullet,\bullet} (CaO)_{\bullet,\bullet} Al_{\bullet} O_{\bullet}(CO_{\bullet})$... R. . . . 2. 7 1 H. O

の組成であった。このゲルの粉末X線回析を測定したと ころ、無定形であった。

【0018】 (実施例3) 塩化アルミニウム6水和物3 06.8gに水を加えて全量1,000m1とした。こ れをC液と記する。一方、99. 5重量%含有する炭酸 ナトリウム134.7gと、クエン酸ナトリウム2水和 物3.75gと、濃度50重量%の水酸化ナトリウム液 165gとの混合物に水を加えて全量1,000mlと した。これをD液と記する。

【0019】次にオーバーフロー回収機能を有した容量 400mlの反応槽に水を200ml投入し、スターラ ーで十分に攪拌しながら、定量ポンプを用いてC液、D 液をそれぞれ約40m1/minの速度で供給し、以下 の条件により合成した。Al、O、に対する炭酸イオン と有機酸との合計モル比、すなわち

 $(CO_1 + R) / Al_1 O_1 = 2.00$

有機酸と炭酸イオンの和に対する有機酸のモル比、すな わち

 $R / (CO_1 + R) = 0.01$

反応温度25℃

反応 p H は 7 であり、 2 5 % 濃度の N a O H 液で調整 上記反応により反応槽からオーバーフローして得られた 反応液をヌッチェで減圧脱水してケーキとした後、Al 30 , O, の含有量の200倍重量に相当する水で洗浄し、 この水洗後、約70℃で1晩乾燥した。得られた白色の 乾燥水酸化アルミニウムゲルを化学分析したところ、

 $(Na_{1}O)_{1,1}Al_{1}O_{1}(CO_{1})_{1,1}R_{1,1}$ 3. 02H, O

の組成であった。また、このゲルの粉末X線回析を測定 したところ、無定形であった。

【0020】 (実施例4) 実施例3で得られた反応液を ヌッチェで減圧脱水してケーキとした後、濃度0.2m o l/lの塩化マグネシウム水溶液をAl,O,含有量 40 に対し、40倍重量相当量供給して洗浄し、イオン交換 処理した。その後、100倍重量相当量の水で洗浄で、 約70℃で20時間乾燥した。得られた白色の乾燥水酸 化アルミニウムゲルを化学分析したところ、

 $(Na_1 O)_{\bullet,\bullet} (MgO)_{\bullet,\bullet} Al_1 O_{\bullet}(CO_1)$ 0.56 R 0.02 · 2.8 1 H2 O

の組成であった。このゲルの粉末X線回析を測定したと ころ、無定形であった。

【0021】(比較例1)実施例1におけるコハク酸2 ナトリウム6水和物を用いない以外は実施例1と同様に

ルは粉末X線回析の結果、無定形であった。

【0022】(比較例2)比較例1で得た乾燥水酸化ア ルミニウムゲルを実施例2と同様にしてCaでイオン交 換した。この乾燥水酸化アルミニウムゲルは粉末X線回 析を測定したところ無定形であった。

【0023】(比較例3) 実施例3におけるクエン酸ナ トリウム2水和物を用いない以外は実施例3と同様に処 理して合成を行った。この乾燥水酸化アルミニウムゲル は粉末X線回析の結果、無定形であった。

【0024】以上の実施例1~4および比較例1~3を 10 各試料0.2gを精密に量り、共栓フラスコに入れ、 用い、米国FDAのO. T. C (over-the-c ounter) 制酸剤テストに従って、その酸反応性及 び耐老化性を評価した。又、日本薬局方制酸力試験法に 従って、老化前の酸中和能を評価した。その結果を、表 1 に示す。

(1)酸反応テスト法

100mlピーカーに、0.1NのHCl 50mlを 採り、37℃の 恒温槽に浸し、液温を37℃にした 後、マグネチック・スターラーで攪拌する (300 r. p. m)。 p H メーターの電極を液に浸す。試料粉末

0.8gを加え、同時にストップウォッチの時間を作動 させ p H が 3 および 3. 5 に至るまでの時間および 1 0 分後の p H を測定する。

(2) 老化条件

試料を飽和食塩水を入れたデシケーターに入れ60℃で 7日間放置する。耐老化性はこの老化条件を経た後の試 料について上記(1)の酸反応性テストを行うことによ り測定する。

(3)酸中和能試験

0. 1 N 塩酸 1 0 0 m l を正確に加え、密栓して 3 7 ± 2℃で1時間振り混ぜた後、濾過する。濾液50m1を 正確に量り、過量の塩酸を0.1N水酸化ナトリウム液 で、pH3. 5になるまで、よくかき混ぜながら滴定す る。0.1N水酸化ナトリウム液の滴定量から試料に消 費された0.1N塩酸の量を求める。試料1g当たりに 消費された0.1N塩酸量を酸中和能とする。

[0025]

【表 1】

20

·			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3
	粉	酸反応性							
	J	明3に至る時間	3 4 秒	4810	584	1分29秒	4分18秒	1分 4秒	1分26秒
	#	pH 3.5 "	35秒	5120	1分2秒	1分34秒	4分29秒	1分 8秒	1分32秒
		10分後のpH	4.09	4. 12	4.08	4.03	3.97	4.03	3, 99
	湿	酸中和能			1		i		
		(0, IN HC1 m1/g)		320.5	3 C D S	3 1 7. 2	3 3 6, 9	3 1 5, 9	3 1 3.
	粉	酸反応性							
		間報を至36版	1分 4秒	1分 7秒	1分50秒	1分28秒	到達せず	4分26秒	左同
	和	pH 3.5 "	1分40秒	1分34秒	2分 3秒	1分57秒	到達せず	5分 6秒	左同
		10分後のpH	3,83	3, 89	3,88	3.89	2.64	3. 79	2.00
	被	酸中和能	0		,			1	1
		(0, IN HCl m1/g)	7 6 8 . 1	7 . 9 8 2	268.6	0 .8 9 2	1 0 3. 4	177. 2	7 9. 7

[0026]

【発明の効果】以上のとおり本発明は、その組成中に解 め、良好な安定性を有した乾燥水酸化アルミニウムゲル

とすることができ、制酸剤として使用する場合にも、良 好な制酸活性を有している。また、本発明の製法はこの 離定数が大きな有機酸を含み、加水分解を抑制するた 40 乾燥水酸化アルミニウムゲルを良好に製造することがで きる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号 庁内整理番号

FΙ

技術表示箇所